RAPORT ŞTIINŢIFIC FINAL

Cod proiect: PN-III-P4-ID-PCE-2020-1595, Contract numarul: PCE 33/2021 Perioada de execuție: 01.012021-31.12.2021

Etapa 1 - Optimizarea protocoalelor de sinteză existente ale polimerilor, şi modificări chimice ale acestora

A.1.1. Optimizarea parametrilor de sinteză, A.1.2. Funcţionalizarea lanţului polimeric,
A. 1.3. Reacţii de reticulare ale polimerilor; A.1.4. Investigarea structurală a polimerilor sintetizaţi utilizând spectroscopia RMN şi RMN în stare solidă,
spectrometrie de masă, spectroscopie XPS, spectroscopie FTIR şi Raman; A.1.5.
Caracterizarea termică a polimerilor utilizând TGA şi măsurători ale conductivităţii termice

Polimerii s-au infiltrat aproape în fiecare aspect al tehnologiei moderne, senzorii portabili, robotică și imprimarea 3D toate fiind exemple de tehnologii avansate activate de polimeri flexibili și ușori. Cu toate acestea, polimerii sunt încă considerați izolatori termici, având valori ale conductivității termice scăzute (≈ 0,2 W/m-K) care îi împiedică să fie adoptați într-o varietate de aplicații. Conductivitatea termică a polimerilor este de obicei scăzută, totuși, prin sinteza unui lanț polimeric uniform și extins, care are segmente de polimer bine aliniate, ar putea duce la creșterea conductivității termice, din punct de vedere teoretic ar trebui sa fie mai mare. Atât efectul lungimii lanțului, cât și tipul monomer al lanțurilor polimerice ar putea afecta conductivitatea termică și, prin urmare, în această etapă, am urmărit în primă fază o îmbunătățire a alinierii lanțurilor polimerice moleculare, o creștere asistată de tip șablon a lanțului polimeric, grefarea pe lanțurile polimerului a unor grupări funcționale sau a unor molecule sau reacții de reticulare a polimerilor care au adus o îmbunătățire a conductivității termice cu câteva ordine de mărime.

Este ştiut din literatură faptul că, în cazul sintezei polimerilor în cataliză enzimatică se obțin polimeri cu lanțuri lungi şi uniform aranjate. Este important de menționat faptul că în ciuda avantajului utilizării enzimelor în reacțiile de polimerizare, adică, condiții de reacție mai blânde și transformări structurale foarte precise și specifice, în literatura de specialitate au fost raportate doar câteva exemple care implică polimeri naturali sau sintetici. Urmând acest principiu descris în literatură am sintetizat și noi cei trei polimeri în cataliză enzimatică, folosind Lipaza imobilizată (Novozyme-435) ca și catalizator. Este surprinzător faptul că acidul p-hidroximandelic, a cărui polimerizare enzimatică am presupus că va decurge după un mecanism de poliesterificare, a urmat același mecanism al polimerizări Friedel-Crafts ca și în cazul policondensării termice. Pentru toți cei trei polimerii sintetizați enzimatic: poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) (**PBAAA**), acidul politartaric (**PTA**) și acidul

poli(tartronic-*co*-glicolic) (**PTGA**) spectroscopia RMN în stare solidă dar și valorile conductivității termice au pus în evidență obținerea de structuri polimerice ordonate.

Polimerii, și anume **PBAAA**, **PTA** și **PTGA**, sintetizați în condiții enzimatice au valori ridicate de conductivitate termică în comparație cu aceiași polimeri sintetizați în condiții termice. Conductivitatea termică (κ) și difuzivitatea termică (α) sunt parametrii importanți de transport care caracterizează capacitatea materialului de a transporta căldura. **PBAAA** și **PTGA** sunt doi polimeri ai căror parametrii de transport termic au făcut subiectul unui articol publicat în acest an într-un jurnal cu factorul de impact 5.6 (*Exploiting Enzyme in the Polymer Synthesis for a Remarkable Increase in Thermal Conductivity, International Journal of Molecular Science, Vol. 24, 7606, 2023) discutate pentru cei doi polimeri sintetizați prin cele două metode diferite. Structura acestor polimeri sintetizați în condiții enzimatice față de polimerul sintetizat în polimerizarea condesare termică a fost discutată pe baza spectrelor FTIR, ss-RMN, și conductivitatea termică.*

Sinteza policondensării termice a acidului poli(benzofuran-co-aril acetic) (**PBAA_Ter**) și acidului poli(tartronic-co-glicolic) (**PTGA_Ter**) sunt deja descrise în literatură. Sinteza enzimatică directă a polimerilor pornind de la α-hidroxiacizi este o alternativă atractivă, deoarece oferă în mod inerent biodegradabilitate și condiții de reacție ușoare pentru polimerizare. S-a realizat folosind aceiași parametri pentru ambii monomeri (Schema 1). Polimerii sintetizați în condiții enzimatice au fost comparați cu polimerii corespunzători obținuți prin policondensare termică atât din punct de vedere structural, cât și al conductivității termice. În polimerizarea enzimatică, Novozyme-435 a fost folosit ca biocatalizator. Novozyme-435 are câteva proprietăți unice care îl fac un biocatalizator versatil, probabil datorită prezenței unor grupări acide în matrice. Novozym-435 și-a menținut activitatea catalitică și a prezentat o stabilitate termică excelentă până la 100 °C în difenil eter atunci când a fost incubat în toluen la 80 °C timp de până la o lună.



Schema 1. Sinteza enzimatică a PBAAA_Enz și PTGA_Enz

Schimbările chimice și forma semnalelor din spectrele ¹³C-RMN ale **PBAAA_Ter** și **PBAAA_Enz** sunt aproape aceleași (Figura 1). Diferențele observate

în ambele spectre sunt forma semnalelor atribuite atomilor de carbon implicați în inelul lac-ton sau în vecinătatea acestuia. O observație crucială este că semnalele de carbon din spectrul **PBAAA_Enz** sunt puțin mai puțin largi decât în spectrul **PBAAA_Ter**, ceea ce înseamnă că există unele mici diferențe în gradul de cristalinitate al polimerului.



Figura 1. Spectrele ¹³C ss-RMN ale polimerilor PBAAA: **PBAAA_Ter** în condiții termice (linie albastră continuă) și **PBAAA_Enz** în condiții enzimatice (linie roșie continuă). Asteriscul indică o bandă laterală.

Compararea spectrelor ss-RMN ale **PTGA_Enz** cu **PTGA_Ter** a fost imposibilă, deoarece acesta din urmă nu este solid, ci într-o stare vâscoasă. Prin urmare, spectrul ¹³C ss-RMN al **PTGA_Enz** a fost comparat cu monomerul său acid tartronic (**TrA**) (Figura 2). Semnalele atribuite atomilor de carbon din gruparea metilenă și metină a lanțului polimeric sunt deplasate de la 71 ppm pentru monomer la frecvențe mai mari la 74-77 ppm pentru **PTGA_Enz**. Picurile ¹³C ss-RMN corespunzătoare atomilor de carbon de carbonil și carboxil sunt deplasate de la 181-180 ppm în **TrA** la 169-167 ppm în polimerul **PTGA_Enz**. Semnalele polimerilor sunt foarte înguste, demonstrând că structura polimerului este bine ordonată.



Figura 2. Spectrele ¹³C ss-RMN ale acidului tartronic (**TrA**) (linie verde continuă) și **PTGA_Enz** (linie albastră continuă). Asteriscurile indică benzi laterale.

Metoda de másurare a λ pe probe obtinute în formă solidă s-a realizat folosind metoda tranzitorie a sursei de căldură plană cunoscută și ca metoda "disc fierbinte" (hot disk). Analiza proprietătilor termice ale probelor menționate mai sus au fost obținute la temperatura camerei (RT), 50°C și 100°C. Efectul schimbării temperaturii asupra proprietăților termice ale materialelor polimerice studiate este complex. Acest lucru depinde de mai multi factori, cum ar fi metoda de sinteză, structura, gradul de cristalinitate etc. PBAAA_Ter (PBAAA obținut prin policondensare) are κ și o α mai scăzute decât PBAAA_Enz (PBAAA obținut în condiții enzimatice) la fiecare temperatură investigată (Figura 3). Acest lucru poate fi legat de un grad redus de cristalinitate observat pentru PBAAA_Ter, având în vedere că defecte și lanțuri dezordonate în structura polimerului conduc la reducerea conductivității termice prin împiedicarea transportului fononului de-a lungul lanturilor polimerice. Se poate observa că pentru **PBAAA** Ter, variatia temperaturii nu influentează valorile conductivității. Ele rămân aproape constante la aproximativ 0,17 W/(mK). PBAAA Enz, pe de altă parte, suferă de modificări ale valorilor conductibilității termice în funcție de temperatură. La temperatura camerei, este cu 55% mai mare decât pentru **PBAAA_Ter**. Creșterea λ de la 0,264 W/(mK) la 0,341 W/(mK) la 50°C poate fi explicată printr-o creștere direct proporțională a fracției cristaline prezente în PBAAA_Enz, care îmbunătățește transferul de fononi de-a lungul lanturilor (Figura 3a). Difuzivitate termică la RT creste de la 0,123 mm²/s pentru PBAAA_Ter la 0,411 mm²/s în cazul PBAAA_Enz, ceea ce înseamnă o crestere cu 70% a transferului vitezei de căldură a polimerului de la capătul fierbinte la capătul rece. Faptul că difuzivitatea termică crește, de asemenea, direct proportional cu conductivitatea termică confirmă că polimerul PBAAA_Enz suferă o îmbunătătire a structurii prin crearea de entităti structurale cristaline. La 100°C, lanțurile aliniate anterior se rup într-o stare mai dezordonată, rezultând o scădere a λ la valoarea de 0,186 (Figura 3b).



Figura 3. (a) valorile λ pentru **PBAAA_Enz** și **PBAAA_Ter** la RT, 50 °C și 100 °C; (b) valorile α pentru **PBAAA_Enz** și **PBAAA_Ter** la RT, 50 °C și 100 °C.

Cele mai impresionante rezultate au fost obținute în cazul **PTGA_Enz**, unde la temperatura camerei s-a observat o valoare a λ de peste trei ori mai mare decât pentru **PTGA_Ter** a lui $\lambda(\lambda = 1,048 \text{ W/(mK versus 0,287 W/(mK))})$ (Figura 4) O valoare de = 1,048 W/(mK) pentru un polimer sintetic este extrem de mare, având în vedere că polimerii sintetici obișnuiți se încadrează de obicei în intervalul 0,1 – 0,3 W/(mK) ca urmare a arhitecturii complicate. Creșterea λ înregistrată pentru **PTGA_Enz** este de 265%. Deoarece experimentul a fost un test unilateral și nu au fost permise temperaturi ridicate, valoarea λ nu a putut fi măsurată pentru polimerii **PTGA** la 100°C. Cu toate acestea, valoarea λ la RT și 50 °C sunt aproape egale. Prin urmare, am putea concluziona că creșterea temperaturi nu afectează valorile λ ale polimerului cristalin **PTGA_Enz**, ceea ce înseamnă că transferul fononului de-a lungul lanțurilor polimerice nu are loc în acest caz. În cazul **PTGA_Enz** comparativ cu **PTGA_Ter**, valoarea α este la fel, crescând cu 70%, demonstrând o transmisie puternică a vitezei de căldură a structurii cristaline create în structura polimerului **PTGA_Enz**.



Figura 4. Valorile λ şi α pentru **PTGA_Enz** şi **PTGA_Ter** la temperatura camerei (RT) şi 50 °C.

Pentru polimerilor policarboxilici, și anume acidul politartaric și acidul poli(tartronic-co-glicolic) au fost înregistrate cele mai mari valori ale conductivității termice. Acidul politartaric cu valoarea λ de 0.455 W/(mK) este peste valoarea normal a conductivității termice întâlnite la polimeri. Iar acidul poli(tartronic-co-glicolic) cu valoarea λ de 1.048 W/(mK) se înscrie ca fiind un polimer cu cea mai mare conductivitate termică.

Reacțiile de funcționalizare a polimerilor au dat rezultate promiţătoare, astfel prin funcționalizarea lanţurilor polimerice ale poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) respectiv acidului politartaric s-au obținut materiale polimerice cu valori ale conductivității termice peste valorile polimerilor de start. În cazul poli(benzofuran-co-acid arilacetic) funcționalizarea cu grupări fosfat au dus la cea mai mare creştere a valorii λ , în timp ce în cazul acidului politartaric funcționalizarea cu boratul de 2-aminoetoxidifenil a dus la o creștere semnificativă a valorii λ de la 0.2254 W/(mK) la 0.3959 W/(mK).

În general este cunoscut faptul că reacțiile de reticulare ale polimerilor introduc o anume dezordine în structura acestora, structuri neordonate ar însemna o conductivitate mică a acestor tipuri de polimeri. Dar în același timp reacțiile de reticulare induc alte proprietăți cum ar fi o stabilitate termică și mecanică mai bună, o maleabilitate ridicată ceea ce face ca acește tipuri de polimeri să poată fi modelați sub diferite forme. Din dorința de a verifica cum se comportă cei trei polimeri în reacțiile de reticulare cu diferiți agenți am realizat o serie de reticulări. Reacția de reticulare va fi aplicată celor trei polimeri dar vor fi folosiți diferiți agenți de reticulare în funcție de structura polimerilor. Întradevăr cele mai multe materiale polimerice reticulate obținute în cadrul acestei etape au avut valoarea λ mai mică decât cea a polimerului de pornire. Cele care au făcut excepție de la această regulă a fost în cazul recției de reticulare a PBAAA cu 4,7,10-trioxa-1,13-tridecandiamină valoarea λ crescănd de la 0.1696 W/(mK) la λ 0.2376 W/(mK). lar în cazul reticulării acidului politartaric cu săruri anorganice și anume carbonat de calciu și bicarbonate de sodiu s-au înregistrat valori ale λ de 0.2629 W/(mK) respectiv 0.291 W/(mK). Nu putem mentiona aici toate rezultatele obținute în reacțiile de reticulare dar le vom menționa doar pe cele ale PTA deoarece este un polimer extrem de ieftin şi obținut din resurse regenerabile.

Un exemplu important pe care am dori sa-l notam sunt reacţiile de reticulare ale **PBAAA**, **PTA** şi **PTGA** cu hexametilen1,6-diizocianat (HMDI). Chiar dacă prin aceste de reticulare a fost indusă o scădere a conductivității termice ele sunt de un interes remarcabil, mai ales ultima etapă a proiectului unde pentru încorporarea și interacția eficientă a materialelor de umplutură, oferă cele mai bune rezultate în creșterea conductivității termice. Diferiți agenți chimici de reticulare pot fi utilizați în reacțiile de reticulare datorită grupărilor funcționale, cum ar fi hidroxili și acizi atașați la lanțul **PTA**. Cu toate acestea, am decis să folosim **HMDI** datorită capacității diizocianaților de a evita scisarea lanțului și, prin urmare, poate fi utilizat și în concentrații mai mari. Mai mult, nu este necesară o temperatură ridicată pentru reticulare în cazul diizocianaților. De asemenea, este rezonabil să ne așteptăm la rolul geometriei reticulantului asupra proprietății polimerului.

Pentru reticularea **PTA**, se cântărește o cantitatea predeterminată de polimer **PTA** corespunzător la o concentrație de 3% în greutate. Într-un pahar de sticlă. Se dizolvă cantitatea de polimer într-o soluție de tetrahidrofuran (THF) într-o baie cu ultrasunete la o temperatură de aproximativ 30°C. La soluția de **PTA** în THF astfel obținută, se adaugă volumul predeterminat de agent de reticulare, hexametilen 1,6diizocianat (**HMDI**), respectând trei rapoarte diferite de reticulare **PTA/HDMI** de 0,5, 1 și, respectiv, 1,5. Reacția se lasă să reacționeze prin agitare magnetică timp de 24 de ore la 80 de grade C. La sfârșitul reacției, masa de reacție se separă de mediu prin filtrare, proba fiind bine spălată cu THF, iar apoi se păstrează într-un cuptor la 60°C pana la uscare completa. Se obține un gel/pulbere albă, care se cântărește. Parametrii de reacție ai probelor preparate sunt prezentați în Tabelul 1.



Schema 2

Tabelul 1: Parametrii de reticulare a PTA cu HMDI.				
Probă	PTA (g)	Vнмdi (ml)	HMDI (g)	Raport PTA/HMDI
PTA-HMDI-1	1.5	0.95	1	1,5
PTA-HMDI-2	1.5	0.715	0.75	2
PTA-HMDI-3	1.5	1,430	1,5	1

Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară în stare lichidă (RMN) este un instrument puternic în determinarea structurilor polimerului, iar gradele de reticulare sunt bine stabilite. Cu toate acestea, în cazul **PTA** și **PTA** reticulat, este imposibil să se obțină un spectru RMN lichid, în care toți protonii și vârfurile de carbon sunt complet vizibile și integrabile. Ca rezultat, am folosit RMN de carbon în stare solidă pentru a determina structurile **PTA** și **PTA** reticulat, ceea ce s-a dovedit a fi o abordare eficientă. Figura 5 prezintă o comparație a spectrelor ¹³C ss-RMN ale probelor de **PTA** pur (violet) și de acid politartric reticulat **PTA-HMDI-1** (verde), **PTA-HMDI-2** (roșu) și **PTA-HMDI-3** (albastru) . În toate cele patru spectre, putem observa vârfuri mai largi specifice lanțului politartric fără nicio deplasare la 72,5 ppm (C-C-O) și 170,8 ppm (C=O), care confirmă formarea poliesterului. Trei noi vârfuri atribuite agentului de reticulare sunt prezente în spectrele RMN ale polimerilor reticulați, în comparație cu spectrul materiei prime. Două vârfuri sunt în jos la 28 ppm și 42 ppm, corespunzând carbonilor metilen din agentul de reticulare **HMDI**, și un vârf este prezent la 157 ppm,

atribuit atomului de carbon din legătura amidă. Nu există o mare diferență în spectrele 13C ss-RMN ale PTA reticulat. Cu toate acestea, raportul intensităților de vârf la 157 ppm crește pentru **PTA-HMDI-3**, care are cea mai mare cantitate de agent de reticulare, indicând un grad mai mare de eficiență de reticulare.



Figura 5. Spectrele ¹³C ss-RMN ale PTA, PTA-HMDI-1, PTA-HMDI-2 și PTA-HMDI-3. Asteriscul indică o bandă laterală.

După transformarea **PTA** printr-o reacție de reticulare, am examinat rezultatul și folosind microscopia SEM. Acest lucru ne-a permis să obținem informații valoroase asupra proprietăților sale structurale și am observat schimbări semnificative. Morfologia PTA seamănă cu o structură de bloc proeminentă. **PTA-HDMI-1** are o formă sferică, **PTA-HDMI-2** are un ansamblu în formă de placă, iar **PTA-HDMI-3** formează o structură asemănătoare conopidă (Figura 6).



Figura 6. Imaginile de microscopie SEM pentru PTA și PTA reticulat

Pentru a demonstra succesul reacției de reticulare, am folosit spectroscopia FTIR. Spectrele FTIR ale PTA reticulat din Figura 7 arată o bandă de adsorbtie caracteristică la 2864 cm⁻¹ și 2939 cm⁻¹, care indică prezența grupării -CH₂- din agentul de reticulare. Pe de altă parte, spectrul FTIR al PTA nu prezintă această bandă de adsorbție, ceea ce înseamnă că reacția de reticulare a avut succes. Banda de absorbție observată la 1750 cm⁻¹ este atribuită în mod obișnuit legăturii C=O prezente în gruparea carboxil a PTA. Spectrele FTIR ale polimerului reticulat demonstrează o bandă mai intensă la 1631 cm⁻¹, atribuită legăturii amidice -NH-CO-. Acest lucru este în contrast cu aceeasi bandă din spectrul FTIR al PTA, indicând reactia de reticulare reusită a PTA. Figura 8 demonstrează căile distincte de degradare ale PTA si PTA reticulate. În timp ce PTA îsi finalizează degradarea într-o singură etapă, PTA reticulat suferă un proces de degradare în două etape. De asemenea, se poate concluziona că stabilitatea termică a polimerilor reticulați nu este afectată de condițiile de reticulare și de raporturile dintre reactanți, așa cum s-a observat în toate cele trei probe analizate (Figura 8). Aceste probe au prezentat un comportament similar în ceea ce privește stabilitatea. Primul pas al procesului este îndepărtarea apei adsorbite, care are loc la aproximativ 110°C. Nu este considerat a fi o degradare. Prima etapă de degradare este observată la 170°C în cazul PTA reticulat. Această etapă corespunde unei reacții de decarboxilare și, într-o mică măsură, unui fenomen de depolimerizare. Etapa finală de degradare are loc la 360°C si corespunde initierii aleatorie a scisiunii.



HMDI-1, PTA-HMDI-2 respectic PTA-HMDI-3



Figura 8. Curbele TGA sub atmosferă de aer pentru PTA și PTA reticulat

Conductivitatea termică a unui polimer este foarte influențată de morfologia acestuia. Dacă domeniile amorfe sunt dominante, modurile vibraționale din polimer devin localizate, ceea ce duce la o conductivitate termică scăzută. Prin urmare, este de așteptat ca creșterea alinierii lanțurilor polimerice să sporească conductivitatea termică. Pe de altă parte, legăturile de reticulare ar putea perturba alinierea lanțului, rezultând o reducere a λ . Pe baza analizei structurale a trei probe de polimer reticulat și a potențialului zeta, s-a constatat că raportul dintre polimer și agent de reticulare nu induce schimbări structurale a materialului polimeric final. Așa cum se observă în figura

9 nici valorile λ nu sunt influențate, ele fiind cam la aceași valoare 0.13 W/(mk), 0.15 W/(mK) respectiv 0.16 W/(mK). Valorile λ au afișat o stabilitate remarcabilă odată cu creșterea temperaturii, fapt dovedit de absența oricăror fluctuații ale valorilor de conductivitate termică. În ceea ce privește difusivitatea termică pare aproape constantă dar în cazul probe **PTA-HMDI-3** valoarea α este de 0.33 mm²/s un pic mai ridicată de câț în cazul celorlalte probe analizate.



Figura 9. Valorile λ ale PTA și PTA reticulat



Figura 10. Valorile α ale PTA și PTA reticulat

Director Proiect, Nan Alexandrina